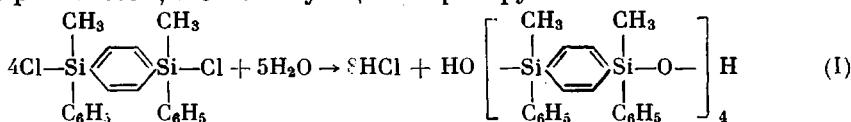


**СИНТЕЗ ЛИНЕЙНЫХ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ  
С ФЕНИЛЕНСИЛОКСАНОВЫМИ ЦЕПЯМИ МОЛЕКУЛ**

**B. E. Никитенков**

В предыдущих сообщениях [1—7] были описаны некоторые кремнийорганические соединения с атомами кремния, расположенными в *пара*-положении в бензольном кольце. Продолжая эти работы, мы исследовали реакции гидролиза 1,4-бис-(метилфенилхлорсилил)бензола и  $\alpha,\omega$ -дихлоргексаметилдифенилентрисилила в водно-эфирной среде. Опыты показали, что указанные выше соединения при гидролизе не образуют высокомолекулярных веществ. В результате гидролиза получены новые линейные кремнийорганические низкомолекулярные полимеры с фениленсилоксановыми цепями молекул, которые хорошо растворяются во многих растворителях.

При гидролизе 1,4-бис-(метилфенилхлорсилил)бензола в кислой среде был получен линейный фениленсилоксан с выходом 82,8%, со средним молекулярным весом, соответствующим тетramerу:



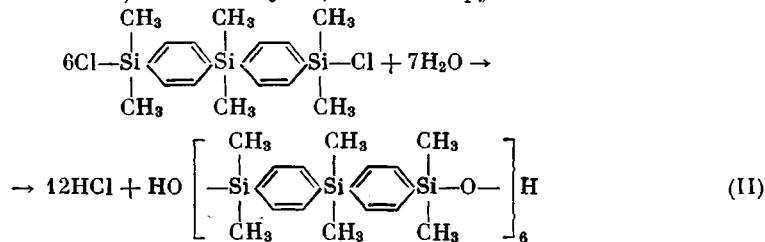
Исследование этого соединения показало, что оно содержит 2,14% гидроксильных групп, и молекулярный вес его равен 1345.

Данные ИК-спектроскопии показали частоты колебаний, соответствующие связям  $\text{CH}_3-\text{Si}$  (800, 1262, 2903 и  $2965\text{ cm}^{-1}$ );  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{Si}$  (483, 700, 745, 1124, 1423 и  $3069\text{ cm}^{-1}$ );  $\text{C}_6\text{H}_5$  (518, 1140 и  $3050\text{ cm}^{-1}$ );  $\text{HO}-\text{Si}$  ( $850-900$ , 3430 и  $3660\text{ cm}^{-1}$ ). Частоты колебаний связей  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  лежат в области  $1075\text{ cm}^{-1}$ . Элементарный состав, молекулярный вес, содержание гидроксильных групп и ИК-спектры поглощения соответствуют соединению I.

В пользу линейной структуры этого соединения можно привести такие соображения. 1,4-Бис-(фенилдихлорсилил)бензол при гидролизе в кислой среде образует циклическое соединение — бис-[1,4-бис-(фенилоксилил)бензол]циклооксид [5]. 1-Метилфенилхлорсилил-4-фенилдихлорсилилбензол, у которого один атом хлора заменен метильной группой, при гидролизе в тех же условиях образует линейный фениленсилоксан [2]. 1,4-Бис-(метилфенилхлорсилил)бензол, у которого два атома хлора заменены метильными радикалами, при гидролизе должен, также образовать линейный фениленсилоксан.

Полученное соединение хорошо растворяется в серном эфире, ацетоне, бензole, толуоле, дioxсане, хлороформе, хлорбензоле, четыреххлористом углероде, *симв*-тетрахлорэтане, циклогексаноне, циклогексане, пиридине, ксилиле и дихлорэтане; не растворяется в петролейном эфире, октаметилциклотетрасилоксане, *n*-гексане, крезоле, метиловом и этиловом спиртах.

При гидролизе  $\alpha,\omega$ -дихлоргексаметилдифенилентрисилила в кислой среде был получен линейный фениленсилоксан с выходом 77,9%, со средним молекулярным весом, соответствующим гексамеру:



Исследование этого соединения показало, что оно содержит 0,66% гидроксильных групп, и молекулярный вес его равен 2060.

При исследовании ИК-спектров этого соединения обнаружены полосы поглощения, соответствующие связям  $\text{CH}_3-\text{Si}$  (800, 1260, 2905 и  $2963 \text{ см}^{-1}$ ). —— ( $518, 1140$  и  $3050 \text{ см}^{-1}$ );  $\text{HO}-\text{Si}$  ( $860-900, 3430$  и  $3660 \text{ см}^{-1}$ ), причем частоты колебаний связей  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ , лежащие в области  $1075 \text{ см}^{-1}$ , соответствуют линейному соединению.

Строение соединения II подтверждено элементарным составом, молекулярным весом, содержанием гидроксильных групп, а также данными ИК-спектроскопии.

Это соединение растворяется во всех растворителях, в которых растворяется соединение I, и, кроме того, в петролейном эфире, *n*-гексане и этилцеллозольве; не растворяется в этиленгликоле, изопропиловом, метиловом и этиловом спиртах.

### Экспериментальная часть

Получение соединения I. В гидролизер помещали 387,5 г 1,4-бис-(метилфенилхлорсилил)бензола и 1,3 л эфира и проводили гидролиз водой при  $20-26^\circ$ . Продолжительность гидролиза 2 часа. Эфирный раствор промывали водой до нейтральной реакции, фильтровали, сушили поташом и отгоняли эфир. Получено 278 г (выход 82,8% от теоретич.) смелообразного вещества с т. размягч.  $56^\circ$ , соответствующего соединению I.

Найдено, %: C 71,08; 71,30; H 6,12; 6,20; Si 16,53; 16,76; OH 2,10; 2,18  
 $\text{C}_{80}\text{H}_{82}\text{Si}_8\text{O}_5$ . Вычислено, %: C 71,27; H 6,13; Si 16,67; OH 2,52.

Найдено:  $M$  1340; 1350. Вычислено:  $M$  1348,2.

Получение соединения II. В гидролизер помещали 39,7 г (0,1 моля)  $\alpha,\omega$ -дихлоргексаметилдифенилентрисилила и 110 мл эфира и проводили гидролиз водой при  $18-25^\circ$ . Продолжительность гидролиза 1 час. Последующую обработку проводили, как при получении соединения I. Получено 27,0 г (выход 77,9 от теоретич.) твердого вещества с т. размягч.  $57-59^\circ$  (выделен осаждением этиловым спиртом из раствора в этилцеллозольве), соответствующего соединению II.

Найдено, %: C 62,74; 62,77; H 7,46; 7,47; Si 24,14; 24,21; OH 0,64; 0,68.  
 $\text{C}_{100}\text{H}_{145}\text{Si}_{18}\text{O}_7$ . Вычислено, %: C 62,54; H 7,68; Si 24,38; OH 0,87.

Найдено:  $M$  2057; 2063. Вычислено:  $M$  2073.

### Выводы

Синтезированы новые линейные полимеры с фениленсилоxановыми цепями молекул.

Поступила в редакцию  
12 III 1968

### ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, В. Е. Никитенков, Л. А. Кухарчук, Н. Н. Соколов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, 1004.
2. К. А. Андрианов, В. Е. Никитенков, Н. Н. Соколов, Высокомолек. соед., 2, 158, 1960.
3. К. А. Андрианов, В. Е. Никитенков, Н. Н. Соколов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1960, 1224.
4. К. А. Андрианов, В. Е. Никитенков, Высокомолек. соед., 2, 1099, 1960.
5. К. А. Андрианов, В. Е. Никитенков, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1961, 441.
6. В. Е. Никитенков, Высокомолек. соед., 4, 105, 1962.
7. В. Е. Никитенков, Ж. общ. химии, 33, 641, 3933, 1963; 35, 1666, 1965.